Die letale Einwirkung einiger organischen Giftstoffe auf die Pflanzenzelle

von

TH. WEEVERS.

§ 1. Einleitung.

In meiner vorigen Arbeit „Betrachtungen und Untersuchungen über die Nekrobiose und die letale Chloroformeinwirkung" [1]) konnte die Giftwirkung verschieden konzentrierter Chloroformdämpfe durch die von Wo. Ostwald benutzte Giftigkeitsisotherme $\frac{1}{t} = kc^p$ vorgestellt werden. Die Werte für p lagen zwischen 1,90 und 1,96 und es blieb bei diesen Werten fraglich ob der Vorgang als ein Adsorptionsprozess betrachtet werden konnte. Vergleichung mit der Einwirkung anderer Giftstoffe war also notwendig.

Der wirkliche Temperaturkoeffizient dieser letalen Prozesse lag zwischen 1,13 und 1,21, welche Tatsache sehr wahrscheinlich auf eine Diffusionsgeschwindigkeit hindeutete, dem Anschein nach lag deshalb eine Reaktion in einem heterogenen System vor, bei welcher die Geschwindigkeit der eventuellen chemischen Reaktionen zu vernachlässigen war, weil nur der langsamere Diffusionsvorgang den Prozess beherrschte. Mit der Auffassung der, die relative Impermeabilität des lebenden Protoplasten regulierenden, Hautschicht als ein Emulsionskolloid lies sich dies vereinbaren;

[1]) Recueil des Travaux botaniques Néerl. Vol. IX Livr. 2. 1912.

zur näheren Präzisierung unsrer Vorstellungen war es jedoch unbedingt notwendig die Giftwirkung des Chloroformdampfes mit der letalen Einwirkung andrer Stoffe zu vergleichen.

Sowie aus Obenstehendem hervorgeht musste also die Giftwirkung andrer Stoffe sowohl bei variabler Temperatur als Konzentration untersucht werden. Mit diesen Untersuchungen war ich beschäftigt als mehrere Arbeiten, welche dieses Gebiet von andrer Seite berühren, erschienen; ich meine die Arbeiten von H. Nothman-Zuckerkandl[1]), J. Endler[2]), S. Loewe[3]) u. a., ins besondere jedoch die Publikationen von J. Szücs[4]), „Experimentelle Beiträge zu einer Theorie der antagonistischen Ionenwirkungen" und „Über einige charakteristischen Wirkungen des Aluminiumions auf das Protoplasma."

Die Fragestellung ist bei diesen Arbeiten im Allgemeinen eine andere als in den meinigen, obschon hie und da dasselbe Thema behandelt wird, sodass ich meine Ergebnisse hier doch vorführe, besonders weil sie in einem Punkte eine Lücke meiner vorigen Arbeit ausfüllen.

Ich glaube, dass es unnötig ist, hier die bekannten Resultate der Szücsschen Arbeiten zu wiederholen; dann und wann werden sie unten zur Sprache kommen.

Thoday[5]) hat in seiner Arbeit mittelst des Apparates von Bonnier und Mangin (abgeänderte Methode Aubert) untersucht, welche Änderungen in der O_2-Aufnahme und CO_2-Abgabe der grünen Blätter unterm Einfluss des Chloroformdampfes auftreten. Aus dieser Abhandlung geht

1) H. Nothman-Zuckerkandl. Biochem. Zeitschr. Bd. 45. 1912.

2) J. Endler. Durchtritt von Salzen durch das Protoplasma. Biochem. Zeitsch. Bd. 45. 1912.

3) S. Loewe. Membran und Narkose. Biochem. Zeitsch. Bd. 57. 1913.

4) J. Szücs. Jahrb. f. Wiss. Botanik Bd. 52. 1913.

5) D. Thoday. Effect of Chloroform on the respiratory exchanges of leaves. Ann. of Botany Vol. 27. 1913.

deutlich hervor, dass ein Gegensatz zwischen Reizeffekt und letaler Einwirkung besteht, weil bei letzterer die Koordination zwischen O_2- Aufnahme und CO_2-Abgabe aufgehoben ist.

Diesen Gegensatz hatte ich schon in meiner vorigen Mitteilung hervorgehoben und wir begegnen demselben auch in der Arbeit von W. J. V. Osterhout[1]) „Some quantitative researches on the permeability of the Salts", wo wir finden: „it is quite evident, that we have in this experiment two distinct things, the anaesthetic effect which is associated with a reversible decrease of permeability and the toxic effect, associated with an increase of permeability which is practically irreversible." In ganz andrer Weise als Osterhout, war ich in meiner ersten Arbeit zu derselben Schlussfolgerung gekommen [2]).

Den Ideengang verfolgend, welche S. Loewe[3]) uns in seiner schönen Arbeit über Membran und Narkose gegeben hat und der sich im Grossen und Ganzen der Meinung Lepeschkins[4]) anschliesst, können wir Folgendes sagen: Die Wanderungsfähigkeit der wasserlöslichen Stoffe, der anorganischen Salze und ihrer Ionen ist in den Plasmakolloiden von der Kontinuität des Dispersionsmittels, des Wassers, abhängig; es ist aber eben etwas Charakteri-

[1]) W. J. V. Osterhout. Address bef. the Botanical Society of America et Cleveland 1913.

[2]) M. Mirande C. R. Ac. Sc. 1909 hatte von der Blausäurebildung in Prunus laurocerasus Blättern mittelst Chloroformdampfeinwirkung behauptet: „On peut ménager l'action du chloroforme de manière à conserver la feuille vivante après l'expérience" und dagegen hatte ich in der ersten Arbeit polemisiert. Nach einer brieflichen Mitteilung Mirandes ist dieser jedoch ebenfalls der Meinung, dass die Blausäurebildung ein postmortaler Prozess ist, wie aus seiner neulich erschienenen Arbeit hervorgeht.

[3]) S. Loewe. Membran und Narkose. Weitere Beiträge zu einer kolloid-chemischen Theorie der Narkose. Biochem. Zeitschr. Bd. 57. 1913.

[4]) Lepeschkin. W. W. Ber. d. deutsch. botan. Ges. 29. 1911.

stisches für alle lyophile Kolloide und besonders für das Protoplasma, dass diese Wanderungsfähigkeit so sehr verringert, jedoch nicht aufgehoben ist.

Während man früher das lebendige Protoplasma oder die Hautschicht[1]) in Bezug auf die anorganischen Salze wegen der Ergebnisse der Plasmolyse für nicht permeabel, wegen der Tatsachen der Nahrungsaufnahme für nicht völlig impermeabel erklärte, gilt dieser Widerspruch jetzt nach den Versuchen Osterhouts[2]) nicht mehr. Salze von NH_4, Rb, Na, Cs, K, Li, Mg, Ce, Sr und Al, permeieren das Protoplasma, sodass die angefangene Plasmolyse zurückgeht. Wenn man jedoch nicht ein Salz sondern eine bestimmte Kombination sogenannter, antagonistischer Salze auf die Zelle einwirken lässt, wird die Permeabilität gegenseitig gehemmt, eine Tatsache auf welche ich unten noch zurückkomme.

Unter Einwirkung der Narkotika nimmt die Salzempfindlichkeit der Plasmakolloide zu, die Viskosität ab, das heisst, dabei findet Umwandlung eines lyophilen Kolloids in ein lyophobes[3]) statt. Insbesondere trifft diese Änderung das Lipoidhydrosol, welches man sich ebenso wie das Eiweisshydrosol im Protoplasma vorhanden denkt und dabei findet kein Verlust des Bindungswassers statt, sonst würde die Permeabilität zunehmen und diese verringert ja wie aus

[1]) Nach den Erörterungen Loewes ist es in Anbetracht der Permeabilität eigentlich gleichgültig ob man eine besondere Protoplasmahautschicht annimmt oder das Protoplasma als Ganzes für das Permeieren verantwortlich macht.

[2]) W. J. N. Osterhout. Address before the Botan. Soc. of America. Cleveland 1913. Schon früher war in einzelnen Fällen diese Permeabilität konstatiert (Vergl. die vorige Arbeit) jedoch nie in seiner allgemeinen Bedeutung gewürdigt.

[3]) Nach der Terminologie Wo. Ostwalds. (Grundriss der Kolloidchemie): Umwandlung eines Emulsoids in ein Suspensoid. Emulsoide gehören nach Ostwalds Einteilung zu den Systemen Flüssig + Flüssig, Suspensoide zu den Systemen Flüssig + Fest.

den Untersuchungen von Loewe, Lepeschkin und Osterhout hervorgeht [1]).

Diesen Ideengang Loewes in Bezug auf die Narkose können wir nun, meiner Meinung nach, ebenfalls mutatis mutandis bei Erklärung der letalen Prozesse benutzen.

Wandelt sich die narkotische, reversibele Wirkung in eine letale irreversibele um, so nimmt die Permeabilität für anorganische und organische Stoffe ausserordentlich zu, das war eben das Todeskriterium, welches ich benutzte. Dann muss also bei dem stärkeren Zutritt des giftigen Narkotikums eine Umwandlung des lyophilen Kolloids in ein lyophobes mit Verdrängung des Bindungswassers (auf dem die Hydrophilie beruhte) durch das stärker adsorbierbare Narkotikum stattgefunden haben. Das System des Protoplasmas enthält also jetzt mehr freies Wasser und dies bedingt die grössere Permeabilität.

§ 2. Die letale Einwirkung bei verschiedener Konzentration.

Das Objekt, welches ich zu meinen Versuchen benutzte, war dasselbe welches sich in der früheren Arbeit so gut bewährt hatte, nl. Schnitte aus dem roten Parenchym von Beta vulgaris. Die eben anfängende Exosmose des Anthocyans ist ein Todeskriterium, das scharf beobachtet werden kann, weil schon eine so kleine Anthocyanquantität zur Beobachtung genügt, dass praktisch der Anfang der Exosmose konstatiert wird. Man muss jedoch, sowie ich schon früher hervorgehoben habe, die Versuche bei einer selben Temperatur ausführen und gleich grosse (z. B. 1 cM^2) und gleich dicke Schnitte aus einem selben Objekte benutzen. Die Schnitte kamen zuerst in 25 c.c der Giftlösung und

[1]) Aus obenstehenden Erörterungen, gestützt auf den von Lepeschkin, Osterhout, Loewe u. a. beobachteten Tatsachen, wird wohl deutlich sein, dass ich die Triftigkeit der Kritik Loewes auf die Meyer-Overtonsche Theorie der Narkose völlig anerkenne.

wurden zur Beobachtung des exosmierenden Anthocyans ± eine halbe Minute (bei den starken Giftlösungen 10 Sekunden) vor dem Anfang der Exosmose in einige Tropfen der Giftlösung auf ein Objektglas übergebracht.

Wo möglich müssen die Versuche zur selben Jahreszeit angestellt werden, weil beim Ältern der Objekte die letale Einwirkungszeit kürzer wird; stets muss auch eine selbe Vorbehandlung statt finden nl. ein 12-stündiges Liegen in Leitungswasser.

Von den Giften studierte ich ins besondere die Einwirkung einer Lösung von Salzsaurem Chinin und von Chloralhydrat.

Stets fanden mehrere Versuche statt und wurde daraus ein Mittelwert berechnet.

Versuche mit Salzsaurem Chinin[1]).

$t = 12°$ C. 6 Februar 1912. Lösung des Chininhydrochlorids in Leitungswasser.

Lösung in %	Letale Einwirkungszeit in Sekunden.
3 %	13—17″ = ± 15″
2 %	18—23″ = ± 20,5″
1,5 %	23—28″ = ± 25,5″
1 %	30—35″ = ± 32,5″
0,8 %	40—45″ = ± 42,5″
0,6 %	50—55″ = ± 52,5″
0,4 %	65—70″ = ± 67,5″
0.3 %	100—110″ = ± 105″
0,2 %	150—180″ = ± 165″
0,1 %	6—6½′ = ± 375″
0,09 %	11—12′ = ± 690″
0,08 %	15—16′ = ± 930″
0,07 %	18—21′ = ± 1170″
0,06 %	40—45′ = ± 2550″
0,05 %	95—100″ = ± 5850″

[1]) Chininum hydrochloricum puriss. $C_{20}H_{24}N_2O_2$. HCl + $2H_2O$ mol. gew. 396,5.

In nachstehender graphischen Darstellung ist auf der Abszisse die Logarithme der Variablen c (Konzentration), auf der Ordinate die Logarithme der entsprechenden Variable $\frac{1}{t}$ abgetragen. t ist die Lebensdauer welche durch das Gift, je nach dessen Konzentration c verschieden stark abgekürzt wird, also die letale Einwirkungszeit.

Folgt bei unsren Versuchen der Vorgang die Giftigkeitsisotherme Wo. Ostwalds[1] $\frac{1}{t} = kc^p$, welche beim Logarithmieren liefert $\log. \frac{1}{t} = \log. k + p \log. c$, so muss sich bei der Darstellung eine gerade Linie ergeben[2].

Dies trifft jedoch nur innerhalb ziemlich enger Grenzen zu, im Grossen und Ganzen gleicht es fast mehr die Kurve einer Exponentialfunktion.

Der Exponent p, die Tangente des Neigungswinkels der Gerade (oder geometrische Tangente der Kurve) gegen die Abszisse ist $p = \dfrac{\log. \frac{1}{t} - \log. \frac{1}{t'}}{\log. C - \log. c'}$

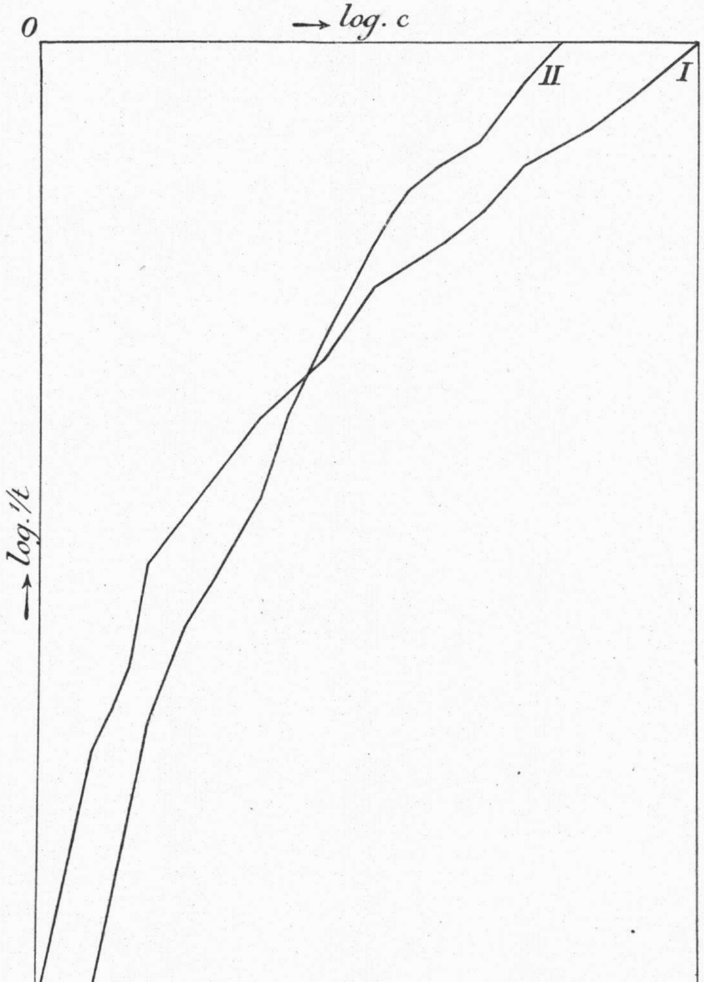
also zwischen 3 % und 0,4 % ist $p = 0{,}76$
„ „ 0,4 % „ 0,1 % ist $p = 1{,}23$
„ „ 0,1 % „ 0,05 % ist $p = \pm 4$.

Wenn man deshalb wie bei der Einwirkung des so besonders giftigen Salzsaurenchinins im Stande ist, zwischen weiten Konzentrationsgrenzen die Giftigkeit zu untersuchen, so hat nur innerhalb sehr engen Grenzen die Exponentialformel Gültigkeit, gerade so wie Szücs[3]) für die Giftwirkung

[1]) Wo. Ostwald. Pflügers Archiv. Bd. 120. 1907.

[2]) Die letale Zeit ist berechnet in Sekunden, die Konzentration beim ersten Versuch (I) in Zehntelprozente, beim zweiten Versuch (II) in Prozenten, der Nullpunkt ist verschoben, damit die Darstellung nicht zu grossen Raum brauchte.

[3]) J. Szücs. Jahrb. f. Wiss. Bot. Bd. 22.


0
→ log. c
→ log. 1/t
I
II
I
II

des Kupfersulfats auf die Keimpflanze von Cucurbita Pepo beobachtete.

Versuche mit Chloralhydratlösung.

t = 14° C., 10 Februar. Hier waren die Versuche nicht zwischen so verschiedenen Konzentrationen durchzuführen, weil bei grösserer Verdünnung das Gift viel längere Zeit zur letalen Einwirkung braucht und die Grenzen bald sich verwischen.

Lösung in %	Letale Einwirkungszeit in Sekunden.	
25 %	18—22″	= ± 20″
20 %	24—28″	= ± 26″
15 %	35—40″	= ± 37,5″
12½ %	40—46″	= ± 43″
10 %	46—51″	= ± 48,5″
9 %	54—60″	= ± 57″
8 %	68—72″	= ± 70″
7 %	85—90″	= ± 87,5″
6 %	120—130″	= ± 125″
5 %	180—210″	= ± 195″
4 %	5—6′	= ± 330″
3 %	8—10′	= ± 540″
2½ %	11—13′	= ± 720″
2 %	20—24′	= ± 1320″
1 %	>60′	

Zwischen 25% und 10% ist $p = 1$, zwischen 10% und 2% = ± 2. Hier ist das Resultat ebensowenig eine gerade Linie, die Objekte lebten in mehr verdünnten Lösungen länger als man es nach der Exponentialformel erwarten sollte. Dieselbe Tatsache beobachtete H. Nothmann Zuckerkandl für die narkotische Einwirkung der Alkohole auf die Protoplasmaströmung von Vallisneria. Also ist, obschon nach den Untersuchungen S. Loewes die Aufnahme von organischen Lösungsmitteln durch Lipoide mittelst einer Adsorptionsisotherme bestimmt wird, der Vorgang beim letalen Prozess im Protoplasma nicht so

einfach, nur innerhalb enger Grenzen kann man von einer Adsorptionsisotherme reden, ein Beweis, dass man mit der Deutung dieser Giftwirkung als Adsorptionsvorgang sehr vorsichtig sein muss.

§ 3. Kombinierte Einwirkung von organischen Giften und Aluminiumchlorid.

In meiner vorigen Mitteilung, vor dem Erscheinen der Szücschen Kritik auf die Arbeit Fluri's, hatte ich darauf hingewiesen, dass es mir bei der roten Rübe nicht gelungen war durch Aluminiumsulfatlösungen verschiedener Stärke eine Steigerung der Exosmose der Kohlehydrate hervorzurufen und die Resultate Szücs leuchteten mir deshalb sehr ein. Als ich nun die Giftwirkung verschiedener organischen Stoffe auf das rote Zellparenchym der Rübe studierte, lag es auf der Hand ebenfalls die kombinierte Einwirkung obengenannter Gifte und Aluminiumsalze bei diesem Objekte zu prüfen.

Bekanntlich beobachtete Fluri[1]) das Aluminiumionen die Fähigkeit besitzen, die Plasmolysierbarkeit der Zellen aufzuheben und erklärte dies durch starke Zunahme der Permeabilität. Später hat Szücs nachgewiesen, dass die Aluminiumionen gerade im Gegensatz zur Meinung Fluris die Aufnahmegeschwindigkeit der meisten andern Verbindungen hemmen, die Ursache der Unplasmolysierbarkeit, welche Fluri nachwies, hat mit der permeabilitätsändernden Wirkung der Aluminiumionen nichts zu tun sondern beruht auf Erstarrung des Protoplasmas. Die Aluminiumeinwirkung verursacht zuerst Erstarrung, später Wiederauflockerung des Protoplasmas, beide sind physiologische, reversibele Einwirkungen; bei den anthocyanhaltigen Zellen

[1]) M. Fluri. Der Einfluss von Aluminiumsalzen auf das Protoplasma Flora Bd. 99 1909.

jedoch konnte Szücs immer Plasmolysierung beobachten, diese lassen sich durch die unter vitalen Bedingungen möglichen Konzentrationen des Aluminiums in ihrer Plasmolysierbarkeit nicht beeinflussen. Bei der kombinierten Einwirkung der Gifte und Aluminiumsalze tritt jedoch nicht diese Erstarrungsfähigkeit sondern die antagonistische Ionenwirkung in den Vordergrund, welche in den von Szücs untersuchten Fällen in der gegenseitigen Beeinflussung der Aufnahmegeschwindigkeit zweier in gleichem Sinne geladenen Ionen zu liegen scheint. Auf zoologischem Gebiete ist diese Meinung am ersten von Jacq. Loeb[1]) in Bezug auf die antagonistische Wirkung der Salze untereinander ausgesprochen worden und später hat W. J. V. Osterhout[2]) sie auf botanischem Gebiete bestätigt[3]).

Es lag deshalb auf der Hand, dass ebenfalls bei unsrem Objekt (rotem Zellparenchym der Rübe) Aluminiumsalze die Giftwirkung andrer Stoffe abschwächen würden und sowie aus Unterstehendem hervorgeht war dies tatsächlich der Fall.

Ich legte mir jedoch die Frage vor ob diese Abschwächung nur bei dissozierten Salzen oder ebensogut bei indifferenten organische Verbindungen zutreffen würde.

Nur zerstreute Beobachtungen liegen auf diesem Gebiete vor und diese beziehen sich nur sehr wenig auf die Wirkung der Al. Salze. Z. B. untersuchte Zehl[4]) die Keimfähigkeit der Sporen von Aspergillus und Penicillium bei Gegenwart verschiedener organischen Gifte und fand für

[1]) J. Loeb. Dynamik der Lebenerscheinungen 1906.
W. J. N. Osterhout l. c.

[3]) Sowie schon E. Verschaffelt (Med. Kon. Ak. v. Wet. A'dam 1904) und Eisler und v. Portheim (Biochem. Zeitsch. Bd. 21 1909) nachgewiesen haben wird z. B. Chininhydrochlorid durch Na.Cl und andere Salze entgiftet, obengenannte Arbeit von Szücs behandelt dieses Thema mehr eingehend.

[4]) B. Zehl. Zeitschr. f. allg. Physiol. 1908.

die Kombination Metallsalz (Cu- Co- Ni- Alsulfat) und Alkohol eine abschwächende, fur die Kombination mit Chloralhydrat, Chloroform und Äther eine verstärkende Wirkung (Vergl. dazu auch die Arbeit v. Verschaffelt und diejenige von Eisler und v. Portheim). H. Nothmann Zuckerkandl[1]) benutzte als Objekt die Plasmaströmungshemmung von Vallisneria und Elodea. Sie konstatierte eine Entgiftung der Alkohole[2]) durch Mangan und weniger stark auch durch Zinksalze, in schwachen Giftlösungen war die Entgiftung deutlicher als in starken Lösungen. Bei Chloralhydrat und Chloroform gab Mangansulfat keine abschwächende Wirkung. Aluminiumsalze verzögerten die Wirkung von Äthyl- und Propylalkohol, nicht die von Amylalkohol; die Verzögerung war schwächer als die beim Mangansalz. Also durchaus kein einheitliches Resultat.

Bei allen Versuchen verglich ich die letale Einwirkungszeit (let. E. Z.) in reiner Giftlösung einerseits und in einer Mischung verschiedener Quantitäten der Giftlösung mit meistens 1 % $AlCl_3$ lösung (0,038 Mol) andererseits.

1°. Versuche met Chininhydrochlorid.

1a. 15 März. $t = 12°$ C. 0,038 Mol = 1 % $AlCl_3$ in aq. dest. 1 %, Chininhydrochlorid in Leitungswasser.

1 % Chininhydrochlorid (0,025 Mol)		let. E. Z.	15–20″	= $\pm 17\frac{1}{2}''$
0,5 % „		„ „	22–28″	= ± 25″
10 Teile 1 % „	+ 1 Teil 1 % $AlCl_3$	„ „	75–90″	= $\pm 82\frac{1}{2}''$
7 „ „	+ 1 „ „	„ „	90–120″	= ± 105″
6 „ „	+ 1 „ „	„ „	360–420″	= ± 390″
5 „ „	+ 1 „ „	„ „		± 15′
4 „ „	+ 1 „ „	„ „	> 240′ < 300′	
1 „ „	+ 1 „ „	„ „	> 2700′[3])	

[1]) H. Nothman Zuckerkandl l. c.

[2]) Eine Ausnahme bildeten Isoamyl und Heptylalkohol, wo keine Einwirkung auftrat.

[3]) Bei den Versuchen von J. Endler l. c. hemmt das Al in Konzentrationen von 0,01 Mol. und höher bei neutraler Reaktion vollständig

1*b*. $AlCl_3$ und Chininhydrochlorid, beide gelöst in Aq. dest. dasselbe Resultat.

1*c*. $AlCl_3$ und Chininhydrochlorid, beide gelöst in Aq. dest. $t = 15°$ C. April.

0,5 % Chininhydrochlorid (0,012 Mol)		let. E. Z.	10—15″	= ± 12^{5}″
0,25 % „		„ „	15—20″	= ± 17^{5}″
10 Teile 0,5 % „	+ 1 Teil 0,5 % $AlCl_3$	„ „	40—50″	= ± 45″
7 „ „	+ 1 „ „	„ „	50—60″	= ± 55″
5 „ „	+ 1 „ „	„ „	90—120″	= ± 105″
4 „ „	+ 1 „ „	„ „	300—360″	= ± 330″
3 „ „	+ 1 „ „	„ „	20—25″	
2 „ „	+ 1 „ „	„ „	> 420′ < 1440′	
1 „ „	+ 1 „ „	„ „	> 2880′	

2⁰. Versuch mit Chloralhydrat, gelöst in Aq. dest. $t = 13°$ C., April.

10 % Chloralhydrat (0,6 Mol)		let. E. Z.	35—45″	= ± 40″
5 % „ (0,3 Mol)		„ „	80—100″	= ± 90″
10 Teile des 10 % „	+ 1 Teil 1 % $AlCl_3$	„ „	70—90″	= ± 80″
7 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	145—165″	= ± 155″
5 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	210—240″	= ± 225″
4 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	5—6′	= ± 330″
3 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	8—9′	= ± 510″
2 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	11—12′	= ± 690″
1 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	19—21′	= ± 1200″[1])

3⁰. Versuch mit Formaldehyd ebensowie $AlCl_3$ gelöst in Aq. dest. $t = 13°$ C., April[1])

die Exosmose von Methylenblau aus Elodea. Bei Anwesenheit des Chininhydrochlorids liegt die Grenze bei demselben Werte, bei Anwesenheit der andern Giftstoffe wird vollständige Hemmung der Exosmose nicht erreicht.

[1]) Bei diesem Objekte gilt also durchaus nicht die Tatsache die Arcichovskij (Biochem. Zeitsch. L 1913) konstatierte, dass für Erbsensamen 2—8 % HCHO-lösungen schädlicher waren als 40 % Lösungen.

34 % Formaldehyd		N. let. E. Z.	85—95″	= ± 90″
17 % „		„ „	100—110″	= ± 105″
$8^1/_2$ „		„ „	·	± 150″
10 Teile 34 % „	lösung + 1 Teil 1 % $AlCl_3$	„ „	100—110″	= ± 105″
7 „	„ + 1 „ „	„ „	125—135″	= ± 130″
5 „	„ + 1 „ „	„ „	140—150″	= ± 145″
4 „	„ + 1 „ „	„ „	155—165″	= ± 160″
3 „	„ + 1 „ „	„ „	170—180″	= ± 175″
2 „	„ + 1 „ „	„ „	190—200″	= ± 195″
1 „	„ + 1 „ „	„ „	205—215″	= ± 210″

4⁰. Versuch n. Amylalkohol gemischt met Aq. dest. 1 % $AlCl_3$ gelöst in aq. dest.

gesättigte Lösung t = 13° C. = ± 3 vol. %		let. E. Z.	60—70″	= ± 65″
1 Teil „ „	+ 1 Teil Wasser	„ „	120—140″	= + 130″
10 Teile „ „	+ 1 Teil $AlCl_3$ (1 %)	„ „	120—130″	= ± 125″
7 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	130—140″	= ± 135″
5 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	155—175″	= ± 165″
3 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	280—320″	= ± 300″
2 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	8—9′	= ± 510″
1 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	16—18′	= ± 1020″

5⁰*a*. Versuch Äthylalkohol gemischt mit Aq. dest.

Äthylalkohol 48 % vol. Proz.		let. E. Z.		± 10″ [1]
„ 24 % „ „		„ „	15—20″	= + $17^1/_2$″
10 Teile 48 % „	+ 1 Teil $AlCl_3$ (1 %)	„ „		+ 10″
5 „ „ „	+ 1 „ „	„ „		± 10″
4 „ „ „	+ 1 „ „	„ „		± 10″
2 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	10—15″	= ± $12^1/_2$″
1 „ „ „	+ 1 „ „	„ „	20—25″	= ± $22^1/_2$″

5⁰*b*. Äthylalkohol.

Äthylalcohol 32 % Vol. Proz.		let. E. Z.	10—15″	= ± $12^1/_2$′,
„ 16 % „ „		„ „ „	25—30″	= ± $27^1/_2$″
1 Teil 32 % „	+ 1 Teil 1 % $AlCl_3$	„ „ „	40—45″	= ± $42^1/_2$″

6⁰. Versuch Ätherwasser, Äther gemischt mit. Aq. dest.

Ätherwasser gesättigte Lösung ± $8^1/_2$ Vol. %		let. E. Z.	110—130″	= ± 120″
10 Teil „ „ „	+ 1 Teil Wasser	„ „		± 5′
5 „ „ „ „	+ 1 „ 1 % $AlCl_3$	„ „	8—9′	= ± $8^1/_2$′
1 „ „ „ „	+ 1 „ „	„ „	30—34′	= ± 32′

---

[1]) Bei dieser Methode ist die Bestimmung der let. Einwirkungszeit < 10″ nicht gut möglich.

7°. Versuch. Chloroformwasser, Chloroform gemischt mit Aq. dest.

Chloroformwasser gesätt. Lösung (± 0,4 Vol. %)		let. E. Z.	60—70″	=	+ 65″
1 Teil „ „ „	+ 1 Teil Wasser	„ „	220—260″	=	± 240″
10 „ „ „ „	+ 1 „ 1% $AlCl_3$	„ „	6—7′	=	± 390″
5 „ „ „ „	+ 1 „ „	„ „	16—20′	=	± 18′
1 „ „ „ „	+ 1 „ „	„ „	80—100,	=	± 90″

Bei allen untersuchten Giften übt also die 1 % Aluminiumchloridlösung 0,038 Mol. eine abschwächende Wirkung, wenigstens wird die Exosmose des Anthocyans verzögert. Die abschwächende Wirkung tritt ebenso gut bei dem Alkaloidsalz wie bei den indifferenten organischen Stoffen auf, das Mass der Abschwächung ist jedoch ausserordentlich verschieden. Diese Tatsache tritt am deutlichsten hervor, wenn wir berechnen wieviel die letale Einwirkungszeit vergrössert wird, wenn ich die Giftlösung nicht mit einer gleichen Menge Wasser, sondern mit einer gleich grossen Menge einprozentiger $AlCl_3$-lösung mische.

Bei Chininhydrochlorid wird die letale Zeit > 6480 Mal., bei Chloralhydrat ± 13 ×, Formaldehyd ± 2 ×, Amylalkohol ± 8 ×, Äthylalkohol 1,3 — 1,6 ×, Ätherwasser ± 6 ×, Chloroformwasser ± 83 × vergrössert. Bei den indifferenten Stoffen kann von einer gegenseitigen Beeinflüssung der Aufnahmegeschwindigkeit zweier in gleichem Sinne geladener Ionen praktisch nicht die Rede sein [1]), es ist deshalb die Frage in welcher Weise die so verschiedene aber doch stets vorhandene Abschwächung zu erklären ist.

[1]) Es sei denn, dass man nach den neueren chemischen Betrachtungen über Hydrate und Oxoniumverbindungen (H. Jones Elemente of Physical Chemistry; Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie), die sogenannten indifferenten organischen Stoffe wie Äther, Formaldehyd und Chloralhydrat in Wasser gelöst ebenfalls als ionisiert betrachtet. Die Ionisierung ist jedoch ausserordentlich klein, sodass es sehr die Frage ist ob diese Tatsache hier eine Rolle spielt. S. unten.

Bevor ich auf die Sache zu reden komme will ich zuerst die Einwirkung einiger andrer Salze behandeln, ein Punkt lässt sich besser jedoch sofort besprechen, der grosse Gegensatz zwischen der entgiftenden Wirkung des Aluminiumchlorids auf Chininhydrochlorid einerseits und auf die andern Gifte andererseits. Durch Hinzufügung des Aluminiumchlorids wird die Dissoziation des Chininhydrochlorids zurückgedrängt (s. unten)[1]) und überdies reagiert eine Aluminiumchloridlösung durch hydrolytische Spaltung sauer, enthält also freie H-ionen und diese entfalten neben den Al-ionen ihre Wirkung. Ich verglich deshalb den Einfluss, den H-ionen auf die letale Wirkung verschiedener Gifte ausüben. Traube[2]) erwähnt, dass die Giftigkeit der Alkaloidsalze viel kleiner ist in saurer Lösung und in Übereinstimmung damit fand ich, dass die Giftigkeit der Chininhydrochloridlösung durch Hinzufügung von 1 % HCllösung (0,28 Mol) abgeschwächt wird. Die abschwächende Wirkung der H-ionen tritt jedoch gegen diejenige des Aluminiumions zurück.

1 % Chininhydrochlorid		let E. Z.	15—20″ = 17½″
10 Teile 1 % „	+ 1 Teil 0,28 Mol HCl	„ „	25—50″ = 27½″
10 Teile 1 % „	+ 1 Teil 0,038 Mol $AlCl_3$	„ „	75—90″ = 87½″

Gegenüber Alkohol, Chloroform, Äther, Formaldehyd in wässeriger Lösung ist der Einfluss der H-ionen ein ganz anderer, in Bezug auf diese rufen sie eine Beschleunigung der Giftwirkung hervor, wie aus Unterstehendem deutlich sein wird.

10 cc. Wasser + 0,05 cc. 20 % HCl (also 0,1 % = 0,028 Mol) ist bekanntlich eine giftige Lösung, denn nach den Untersuchungen von Kahlenberg und True[3])

---

[1]) Vergl. dazu B. Krönig und Th. Paul. Zeitschr. Hyg. Bd. XXIII 1897 über Abschwächung der Giftwirkung von Quecksilbersalzen.

[2]) Traube Biochem. Zeitsch. Bd. 42.

[3]) L. Kahlenberg und R. H. True. Botan. Gazette 1896. Vergl. auch Czapek. Biochem, 2e Aufl. § 7.

liegt der Grenzwert, bei welchem für mehrere Objekte der Zellentod mit Durchlässigkeit der Plasmahaut beobachtet ist, bei $\frac{N}{6400}$. Die letale Einwirkungszeit ist jedoch ziemlich lang, bei den benutzten Parenchymstückchen ($t = 13°$ C) 8—9 Minuten. Füge ich zu 10 cc. einer gesättigten Chloroformwasserlösung (let. E. Z. ± 65″) 0,05 cc. 20 % HCl. so wird die let. E. Z. 20—25″ = ± 22,5″, also fast dreimal kleiner. Dieselbe Abkürzung der let. E. Z. fand ich unter denselben Umständen bei gesättigtem Ätherwasser (3—4 Mal), bei 34 Vol % Formaldehydlösung (2—3 Mal), n. Amylalkohol (3 Mal), 32 % Äthylalkohol (3—4 Mal), 10 % Chloralhydrat (3 Mal)[1]. Die andern starken mineralen Säuren üben denselben Einfluss, bei Essigsäure ist die beschleunigende Wirkung weniger hervortretend; dem Anschein nach durch schwächere Dissoziation.

Endler[2]) hat wahrscheinlich gemacht, dass die Änderung der Protoplasmapermeabilität durch Säure in erster Linie auf Umladung des Protoplasmas beruht, H. I. Waterman[3]) betrachtet die Wirkung der H-ionen als eine Ausflockung der die Hautschicht bildenden Kolloiden. Der erste Autor zeigte auch, dass durch die Gegenwart kleiner OH. Konzentrationen die Permeabilität der Plasmahaut für basische Farbstoffe erhöht, für Säure ge-

[1]) Bei Chloralhydrat kombinierte ich die abschwächende Wirkung der Aluminium-ionen, mit der verstärkenden der H-ionen und konstatierte, dass der Einfluss ersterer zurücktritt.

10 cc. 10 % Chloralhydrat			let. E. Z.	70—80″
10 cc. 10 %	„	+ 0,05 cc. 20 % HCl	„ „	20—30″
10 cc. 10 %	„	+ 1 cc. 1 % $AlCl^3$	„ „	150″
10 cc. 10 %	„	+ 1 cc. „ + 0,05 cc. 20 % HCl	„ „	30—35″

[2]) J. Endler, Durchtritt von Salzen durch das Protoplasma. Biochem. Zeitschr. Bd. 45. 1912.

[3]) H. I. Waterman. Diss. Delft 1913.

hemmt ist; dagegen fordern H-ionen den Durchtritt des Farbstoffanions und hemmen den des Farbstoftkations. Die oben beobachtete Verkürzung der let. E. Z., durch die Gegenwart der H-ionen scheint mir jedoch nicht in derselben Weise erklärbar. Betrachtet man z. B. Ätherwasser als ionisiert, so ist es nach den neueren chemischen Anschauungen eine Oxoniumbase und die Permeabilität dieser Körper musste nach den Betrachtungen Endlers durch H-ionen eben gehemmt und nicht erhöht werden. Jedenfalls ist es deutlich, dass die Wirkung der H-ionen auf Chininhydrochlorid eine entgegengesetzte ist als diejenige auf die übrigen Gifte und eigentümlich ist die Verstärkung der übrigen Gifte fast eben stark nl. ± 3 Mal so kurze letale Einwirkungszeit bei Hinzüfügung von 0,05 cc 20 % HCl zu 10 cc. Giftlösung.

Die Einwirkung der OH-ionen ist im Allgemeinen eine abschwächende. Ich fügte in derselben Weise zu 10 cc. der Giftlösung 0,2 cc. einer 16 % Na_2CO_3-lösung und beobachtete eine Verlängerung der let. E. Z. nl. bei Chloroformwasser 1½ bis 2 Mal, bei 48 % Äthylalkohol ± 2 Mal, bei Amylalkohol (gesättigte wässerige Lösung) ± 2 Mal, bei 10 % Chloralhydrat 1 bis 1½ Mal, bei 34 % Formaldehyd 1 bis 1½ Mal.

Bei Ätherwasser gab die Hinzufügung kein deutliches Resultat und bei 1 % Chininhydrochloridlösung verursacht sie sofortige Fällung des Chinins, sodass die let. E. Z. nicht bestimmt werden kann.

§ 4. Andere Kombinierte Einwirkungen.

Nicht nur Aluminiumsalze entfalten den organischen Giften gegenüber diese abschwächende Wirkung, ebenfalls die an und für sich so giftigen Kupfersalze haben denselben Einfluss. Die Tatsache lässt sich in derselben Weise demonstrieren.

a. Versuch	1% Chininhydrochlorid		let. E. Z. ($t = 13°$ C.)	15—20″	= ± 17,5″
	0,5%	„	„ „	22—28″	= + 25″
10 Teile	1%	„ + 1 Teil 0.8% Kupferacetat (0,04 Mol)		50—60″	= ± 55″
7 „	„	„ + 1 „	„	60—80″	= ± 70″
5 „	„	„ + 1 „	„	90—110″	= ± 100″
3 „	„	„ + 1 „	„	200—230″	= ± 215″
2 „	„	„ + 1 „	„	270—330″	= ± 300″
1 „	„	„ + 1 „	„	± 25′	= ± 1500″
b. Versuch mit	10% Chloralhydratlösung		let. E. Z.		= ± 40″
	5%	„	„ „		= ± 90″
10 Teile	10%	„ + 1 Teil $CuSO_4$ (0,04 Mol)	„ „	150—170″	= ± 160″
5 „	„	„ + 1 „ „		170—190″	= ± 180″
3 „	„	„ + 1 „ „		215—225″	= ± 220″
2 „	„	„ + 1 „ „		230—250″	= ± 240″
1 „	„	„ + 1 „ „		300—330″	= ± 315″

Wenn man wiederum die letale E. Z. einer Mischung gleicher Teile der Giftlösung mit Wasser und diejenige einer Mischung gleicher Teile Giftlösung mit 0,04 Mol Kupferlösung vergleicht so ist in letzterem Falle die Zeit bei Chininhydrochlorid 60 Mal und bei Chloralhydrat 3,5 Mal grösser. In den entsprechenden Fällen bei Mischung mit Aluminiumsalzlösung > 6480 und 13 Mal. Die Kupfersalze haben also dieselbe abschwächende Wirkung obschon viel weniger intensiv.

Damit ist natürlich durchaus nicht gesagt worden, dass für dieses Objekt die Kupfersalze nicht giftig sind, lediglich beweisen meine Versuche die Hemmung der Anthocyanexosmose durch Hinzufügung der Kupfersalze. Diese Exosmose wird durch die organischen Gifte, nicht durch die Kupfersalze hervorgerufen und die Versuche lassen also erkennen, dass die Wirkung der organischen Gifte langsamer auftritt bei Gegenwart der Kupferionen als ohne dieselben. In welcher Weise die Erklärung dieser Tatsache möglich ist, werde ich unten besprechen, jedoch hebe ich hervor dass Pulst[1]) aus seinen Versuchen mit Penicillium schliessen

[1]) C. Pulst. Jahrb. wiss. Botan. 1902.

konnte, dass Kupfersalze die Permeabilität der Plasmahaut ändern. Für die später studierte Einwirkung der andern Metallionen, welche obschon nicht so giftig, doch an und für sich schädlich sein können, gilt dasselbe.

Die Untersuchungen von Hibbard[1]) scheinen darauf hinzuweisen, dass auch umgekehrt von einer Abschwächung der Wirkung des Cu-ions durch organische Gifte, in casu Chloralhydrat die Rede sein kann. Als Massstab der Giftwirkung diente ein ganz anderes Objekt nl. der Zuwachs der Wurzeln von Pisum sativum und dieser Zuwachs ist nach genanntem Autor sowohl in $2{,}5 \times 10^{-6}$ Mol bis 3×10^{-4} Mol $CuSO_4$, als in Chloralhydratlösung $\frac{M}{165} - \frac{M}{16500}$ sehr gering, in Mischungen beider Lösungen bedeutend grösser. Wenn dies zutreffen würde, so wäre diese Tatsache nicht in obengenannter Weise zu erklären; ich konnte jedoch bis jetzt diese Ergebnisse nicht bekommen, die Giftigkeit der Kupferionen, welche z. B. in Lösungen von $\frac{1}{15000}$ % $= 2{,}7 \times 10^{-6}$ Mol das Wachstum der Wurzeln einstellen, wurde durch Chloralhydrat nicht aufgehoben.

Chloroform und Ätherwasser gegenüber hat Hinzufügung einer 1 % $CuSO_4$ (0,04 Mol) Lösung ebenfalls eine deutliche abschwächende Wirkung (1 Teil Cu auf 10 Teile gesättigter Lösung von Chloroform und Ätherwasser). Gegenüber Formaldehyd (34 Vol %) und Äthylalkohol (48 Vol %) ist die 1 % Kupfersulfat (1 auf 10 Teile) fast wirkungslos.

In den obengenannten Arbeiten von B. Zehl und H. Nothman Zuckerkandl fand ich nur einzelne Fälle der kombinierten Einwirkung von organischen Giften

---

[1]) R. P. Hibbard. The antitoxic action of Chloralhydrate upon Coppersulphate. Centr. Bact. 2. 38. 1913.

und Metallionen erwähnt und diese bezogen sich auf ganz andere Objekte.

Ich prüfte die Sache etwas eingehender und verwendete die nachfolgenden Salzlösungen, 1 % (0,04 Mol) Aluminiumchlorid, 1,1 % (0,04 Mol) Zinksulfat, 1 % (0,04 Mol) Kobaltchlorür $CoCl_2$ 6 aq, 0,8 % (0,04 Mol) Manganazetat $Mn(CH_3COO)_2$, 0,24 % (0,04 Mol) Natriumchlorid, 0,2 % (0,04 Mol) Kaliumnitrat. Am deutlichsten werden die Ergebnisse wenn ich die letale Einwirkungszeit der Giftlösung mit derjenigen einer Kombination von 10 Teilen Giftlösung und 1 Teil Salzlösung vergleiche.

1er Versuch.		$\frac{1}{10}$ Teil	$AlCl_3$	110—120″	6,6 Mal
1 % Chininhydrochlorid let. E. Z. 15—20″	+	„ „	$ZnSO_4$	— [1]	
		„ „	$CoCl_2$	30—34″	1,8 „
		„ „	Mn acet.	40—45″	2,4 „
		„ „	NaCl	20—25″	1,3 „
		„ „	KNO_3	17—21″	1.1 „ [2]

2er Versuch.		$\frac{1}{10}$ Teil	$AlCl_3$	79—83″	2,5 Mal
10 % Chloralhydrat let. E. Z. 30—35″	+	„ „	$ZnSO_4$	55—65″	1,8 „
		„ „	$CoCl_2$	55—65″	1,8 „
		„ „	Mn acet.	53—58″	1,7 „
		„ „	NaCl	32—37″	1,1 „
		„ „	KNO_3	32—37″	1,1 „

3er Versuch.		$\frac{1}{10}$ Teil	$AlCl_3$	230—240″	3,6 Mal
n. Amylalkohol ges. Lösung let. E. Z. 60—70″	+	„ „	$ZnSO_4$	135—145″	2,2 „
		„ „	$CoCl_2$	150—160″	2,4 „
		„ „	Mn acet.	125—135″	2,0 „
		„ „	NaCl	60—70″	1,0 „
		„ „	KNO_3	60—70″	1,0 „

[1] $ZnSO_4$ gibt mit Chininhydrochlorid eine Fällung des Chinins.

[2] Hier prüfte ich auch KCl und $NaNO_3$-lösungen 0,04 Mol und fand nur erstere wirksam.

4er Versuch.

Chloroformwasser gesätt. Lösung 12° C. + let. E. Z. 60—70″

$\frac{1}{10}$ Teil	$AlCl_3$	210—290″	3,4 Mal
„ „	$ZnSO_4$	140—160″	2,3 „
„ „	$CoCl_2$	120—130″	1,9 „
„ „	Mn acet.	110—120″	1,8 „
„ „	NaCl	65—75″	1,1 „
„ „	KNO_3	60—70″	1,0 „

5er Versuch.

Ätherwasser gesätt. + 12° C. let. E. Z. ± 2′

$\frac{1}{10}$ Teil	$AlCl_3$	> 5	Mal
„ „	$ZnSO_4$	> 4	„
„ „	$CoCl_2$	> 4	„
„ „	Mn acet.	> 4	„
„ „	NaCl	± 2	„

Bei 34 Vol % Formaldehydlösung war die Abschwächung zu undeutlich wenn nur 1 Teil Salzlösung hinzugefügt wurde, ich mischte deshalb die Giftlösung mit einer gleichen Quantität Salzlösung und verglich dann die let. E. Z. mit derjenigen einer Mischung von gleichen Teilen Giftlösung und Wasser.

6er Versuch.

Formaldehydlösung 34% + gleicher Quant. Wasser let. E. Z. 100—110″

gleiche Quant.	$AlCl_3$ lös.	160—170″	1,5 Mal
„	$ZnSO_4$	150—120″	1,1 „
	$CoCl_2$	—[1]	
	Mn acet.	110—120″	1,1
	NaCl	95—105	1

In allen untersuchten Fällen verursachte die Hinzufügung von Zink-, Kobalt- und Mangansalz eine Abschwächung der Giftwirkung, eine Abschwächung die jedoch hinter der Wirkung des Aluminiumsalzes zurücktrat. Der Einfluss des Natrium- und Kaliumsalzes war nur bei dem Chininhydrochlorid deutlich, und zwar lediglich bei den Chloriden, sodass diese Abschwächung in erster Linie nicht den Na-

[1]) Die Färbung des Kobaltsalzes macht die Beobachtung der Exosmose des Anthocyans unmöglich.

und K-ionen sondern dem Cl-ion durch Zurückdrängung der Dissoziation des Chininsalzes zuzuschreiben ist [1]).

Dieses Resultat weicht also von demjenigen ab, welches H. Nothman-Zuckerkandl erhielt, als sie die Einwirkung der Kombination auf die Protoplasmaströmung studierte. In diesen Versuchen gab Mangansulfat bei Chloralhydrat und Chloroformlösung keine Abschwächung, ebensowenig Aluminiumnitrat bei Alkoholen, Ergebnisse welche Verfasserin darauf zurückführt, dass eine Permeabilitätsänderung der Plasmahaut bei diesen Stoffen nicht zustande kommt, weil sie infolge ihrer stärkeren Adsorbierbarkeit die Salze verdrängen. In den von mir beobachteten Fällen war dieser Gegensatz zwischen Chloroform und Chloralhydrat einerseits und den übrigen Stoffen andererseits nicht zu beobachten, überall trat Hemmung der Giftwirkung ein, bei dem dreiwertigen Kation Al stärker als bei den zweiwertigen Zn, Co, Mn und Cu, dagegen war Hinzufügung der einwertigen ohne deutlichen Einfluss [2]).

Dieses Resultat ist also dasselbe, das Jacques Loeb früher beim Studium der antagonistischen Ioneneinwirkung erhielt und die Tatsache zeigt eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit der Ionenadsorbierbarkeit, welche nach H. Freundlich [3]) in erster Linie von ihrer Wertigkeit abhängt und zwar derart dass die mehrwertigen stärker adsorbiert werden als die einwertigen. Die Adsorption des einen Stoffes wird durch die Anwesenheit eines andern nach Massstab von dessen Adsorption zurückgedrängt, sodass es auf der Hand liegt, hier, sowie in obengenannter Arbeit Szücs, die Abschwächung der Giftwirkung durch Erniedrigung der Adsorption zu erklären.

[1]) In starker Konzentration, 1 Mol, hat KNO_3 eine obschon unbedeutende Abschwächung zu Folge.

[2]) In Bezug auf Chininhydrochlorid vergleiche das Obengesagte.

[3]) H. Freundlich. Über Kolloidfällung und Adsorption. Kolloid. Zeitschrift I 1906—1907.

Ob neben dieser Wirkung auch andere mitspielen und dadurch der so verschiedene Einfluss eines und desselben Ions verschiedenen Giften gegenüber zu erklären sei, bleibt vorläufig noch eine offene Frage [1]). Dass eine Beziehung zur Änderung der Oberflächenspannung, welche bekanntlich nach den Untersuchungen Czapeks [2]) und Traubes [3]) so grossen Einfluss auf die narkotische Wirkung hat, vorliegen wurde war nicht unmöglich. Ich untersuchte deshalb mittelst des Kapillarmanometers ob Veränderungen der Oberflächespannung der verschiedenen Giftlösungen nach Hinzufügung der Salzlösungen statt fanden. Das Resultat war negativ; Vergleichung der Oberflächespannung der verschiedenen Giftstoffe, wenn sie einerseits mit einer gleichen Quantität aq. dest., anderseits mit einer 1 % $AlCl^3$-lösung gemischt wurden, ergab, dass die Spannung nur innerhalb der Fehlergrenzen schwankte, sodass die Hemmung der Giftwirkung mit der Oberflächespannung nichts zu schaffen hat [4]).

[1]) Eine Kombination der organischen Gifte unter einander gab keine Wirkung z. B. 10% Chloralhydrat l. E. Z. ± 40'', 5% Choralhydrat ± 90'', 1% Chininhydrochlorid l. E. Z. ± 18'', 0,5% Chininhydrochlorid ± 27''. Gleiche Teile 10% Chloralhydrat und 1,0% Chininhydrochlorid ± 25''.

Der abschwächenden Wirkung des $AlCl_3$ tritt die Permeabilitätbeschleunigende Wirkung des H_2O_2 welche Szücs erwähnt (l. c.) nur in sehr beschränktem Masse entgegen.

z. B. eine 1% Chininhydrochlorid hat let. E. Z. 25''.

eine Mischung von 10 Teilen 1% Chininhydr. + 1 Teil $AlCl^3$ + $^1/_{10}$ Teil 10% H_2O_2 lösung hat l. E. Z. 160''.

Weil jedoch Szücs neue Untersuchungen über die H_2O_2 Einwirkung in Aussicht gestellt hat, habe ich dieses Thema nicht weiter verfolgt.

[2]) F. Czapek. Ber. d. d. bot. Ges. 1910.

[3]) J. Traube. Theorie der Narkose. Pflügers Archiv. Bd. 153. 1913.

[4]) Die Versuche wurden mittelst Czapeks Kapillarmanometer, nach den Angaben GrafesE (rnährphysiologisches Praktikum höherer Pflanzen) angestellt.

Devaux[1]) hat uns damit bekannt gemacht, dass die Zellwände Metalle wie Cu, Pb, Co, K, Ca u. s, w. adsorbieren und das eine fixierte Metall von einem andern verdrängt werden kann. Unzweifelbar wird die Kombination der organischen Gifte und Metallsalze ebenfalls auf die Zellwände einwirken, hier ist dies jedoch Nebensache und Einwirkung auf die Plasmakolloide Hauptsache, denn die Permeabilität letzterer beherrscht die Anthocyanexosmose, welche als Todeskriterium benutzt wurde. z. B. ist nach Untersuchungen von Hansteen Cranner[2]) schon eine sehr verdünnte Magnesiumnitratlösung 0,005% schädlich für die jungen Zellwandungen der Wurzel und zerstört sie, während ich mit einer 0,1 % Lösung durchaus keine Exosmose des Anthocyans aus den Parenchymzellen der Rübe herrvorufen konnte. Wenn hier die Magnesiumnitratlösung Veränderungen in der Zellwandung verursacht, so sind diese ganz anders als in den jungen Wurzeln.

Bei Einwirkung der organischen Gifte wird durch Hinzufügung der Metallsalze die Anthocyanexosmose zwar weitgehend verzögert, jedoch nicht gehemmt[3]), wenigstens bei den benutzten Konzentrationen. Also wird zuletzt dennoch der Zustand erreicht, bei welchem die Umwandlung der lyophilen Kolloide in lyophobe stattfindet. Dabei wird sowie oben schon hervorgehoben, wahrscheinlich in

[1]) H. Devaux. Généralité de la fixation des métaux par la paroi cellulaire. Compt. Rend. T. 133. 1901 et. Comparaison des pouvoirs absorbants der parois cellulaires. Proc verb. Soc. d. Sc. phys. et. nat. Bordeaux 1903—1904.

[2]) B. Hansteen Cranner. Jahrb. f. wiss. Bot. 1910. Über das Verhalten der Kulturpflanzen zu den Bodensalzen.

Als ich meine Arbeit schon abgeschlossen hatte, erhielt ich Einsicht von dem dritten Teil dieser interessanten Arbeit (Jahrb. f. Wiss. Botanik Bd. LIII, der leider nicht mehr berücksichtigt werden konnte.

[3]) Nur bei der Kombination von $AlCl_3$ und Chininlösung tritt Hemmung der Exosmose auf, sobald die Aluminiumsalz-Konzentration ± 0,01 Mol. überschreitet.

erster Linie bei den Lipoidhydrosolen das Bindungswasser auf dem die Hydrophilie beruhte durch die Giftstoffe verdrängt und also durch Zunahme des freien Wassers grössere Permeabilität verursacht.

§ 5. Letale Einwirkung bei variabler Temperatur.

Untersucht man für eine selbe Lösung die letale Einwirkungszeit bei variabler Temperatur, dann können wir, sowie ich schon in der ersten Arbeit dargelegt habe, sagen, dass die letale Einwirkungszeit der Schnelligkeit der Prozesse, die den Tod hervorrufen, umgekehrt proportional ist und also von Prozessen reden, deren Schnelligkeitssteigerung bei Temperaturintervallen von 10° C. beobachtet und durch Temperaturkoeffizienten ausgedrückt wird.

Für das Parenchym aus Beta vulgaris prüfte ich dies bei der Einwirkung einer 0,3 % Lösung (0,0076 Mol) Chininhydrochlorid.

0°—1° C	7—7½″	= ± 435″
5°—6° C	3½—4″	= ± 225″
10°—11° C	110—130″	= ± 120″
15—16° C	85—90″	= ± 87½″
20—21° C	50—55″	= ± 52½″
25—26° C	40—45″	= ± 42½″
30—31° C	22—28″	= ± 25″
35—36° C	16—20″	= ± 18″
40—41° C	10—14″	= ± 12″

Die Temperaturkoeffizienten sind also

½—10½° C = 3,6 [1])

5½—15½° C = 2,6

[1]) Der Gefrierpunkt liegt ± 2° C. unter Null (Vergl. N. A. Maximow. Experimentelle und krit. Unters. über das Gefrieren u. Erfrieren: Jahrb. f. wiss. Bot. 1914.

$10\frac{1}{2}$—$20\frac{1}{2}$° C = 2,3
$15\frac{1}{2}$—$25\frac{1}{2}$° C = 2,1
$20\frac{1}{2}$—$30\frac{1}{2}$° C = 2,1
$25\frac{1}{2}$—$35\frac{1}{2}$° C = 2,3
$30\frac{1}{2}$—$40\frac{1}{2}$° C = 2,1

In Übereinstimmung mit den Betrachtungen Cohen Stuarts[1]) findet man hier Temperaturkoeffiziente welche bei Steigender Temperatur kleiner werden und besonders bei Temperaturen zwischen 0° und 10° C. gross sind, eine Tatsache welche genannter Autor mit der Zunahme der inneren Reibung der Emulsionskolloide bei dieser Temperatur in Zusammenhang bringen will.

Die Koeffiziente sind jedoch stets grösser als 2, ein auffallender Unterschied mit dem Koeffizient 1,10—1,17, welchen ich früher bei letaler Einwirkung des Chloroformdampfes auf diesem Objekte konstatierte. Dieser Koeffizient deutete auf eine Diffusionsgeschwindigkeit und wies auf eine Reaktion in einem heterogenen System hin. Dafür könnte sowohl die Heterogenität des Systems der Emulsionskolloide als die Heterogenität des Protoplasmas und der Zellwandung in Bezug auf den Chloroformdampf verantwortlich sein. Eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten war zu treffen wenn es gelang die Temperaturkoeffiziente einer wässerigen Chloroformlösung zu bestimmen.

Dazu benutzte ich die Einwirkung einer Lösung von 6 Gr.-Chloroform auf ein Liter = 0,6 % = 0,050 N.

Letale Einwirkungszeit bei 9° C. 180—240″ = ± 210″
„ „ „ 19° C. 70—120″ = ± 95″

[1]) C. P. Cohen Stuart. Een studie over temperatuurcoefficienten en de regel van Van 't Hoff. Versl. Kon. Ak. v. Wetenschappen 1912. Amsterdam. Vergl. dazu auch J. E. v. Amstel, de Temperatuurs-invloed op physiologische Processen.

Temperaturkoeffizient = ± 2,3 [1]).

Der niederige Temperaturkoeffizient in meiner vorigen Mitteilung rührt also davon her, das der Chloroform in Dampfzustand einwirkte.

Zusammenfassung.

Die Giftwirkung verschieden konzentrierter Chininhydrochlorid- und Chloralhydratlösung kann für das Wurzelparenchym von Beta vulgaris nur innerhalb sehr enger Grenzen durch die Giftigheitsisotherme $\frac{1}{t} = kc^p$ vorgestellt werden; bei grösserer Verdünning braucht das Gift eine viel längere Zeit zur letalen Einwirkung. Die Werte des Exponenten p variieren bei der Chininlösung zwischen 0,76 und 4, bei der Chloralhydratlösung zwischen 1 und 2, beide zunehmend mit der Verdünnung.

Die Temperaturkoeffiziente der letalen Einwirkung von Chininhydrochlorid auf das Parenchym liegen für Temperaturen von 0° C. bis 40° C. zwischen 2,0 und 3,6; sie werden bei steigender Temperatur kleiner und sind am grössten zwischen 0—10° C.

Der Temperaturkoeffizient für die Einwirkung einer wässerigen Chloroformlösung ist zwischen 9 und 19° C. ± 2,3, der früher beobachtete Koeffizient 1,13—1,21 bei Chloroformdampfeinwirkung wird durch die Heterogenität des Protoplasmas und der Zellwandung in Bezug auf den Chloroformdampf hervorgerufen.

Bei Kombination der Einwirkung einer wässerigen Lösung verschiedener organischen Gifte (Chininhydrochlorid,

[1]) Bei der Einwirkung einer 2,5% Lösung von n. Amylalcohol (0,28 Mol) fand ich zwischen 9—19° C. den Koeffizient 2,3, bei der Einwirking einer 36% Aethylalkohollösung 2,0, und bei Einwirkung einer 48% Lösung zwischen 1 und 11° C. 4,3

Chloralhydrat, Formaldehyd, n. Amylalkohol, Äthylalkohol, Äther und Chloroform) und einiger organischen Salze von Natrium, Kalium, Aluminium, Kupfer, Kobalt, Mangan und Zink, wurden folgende Resultate erhalten.

Die Giftwirkung der organischen Stoffe, gemessen durch die zur Anthocyanexosmose erforderliche Zeit, wird durch die mehrwertigen Metallionen, ebenfalls durch das so giftige Cu-ion in allen Fällen abgeschwächt. Durch das dreiwertige Al-ion ist die Abschwächung stärker als durch die zweiwertigen, die einwertigen sind dem Anschein nach fast ohne Einfluss [1]). Die erhaltene Verzögerung der Anthocyanexosmose wechselt bei den verschiedenen Giftstoffen ausserordentlich, bei Chininhydrochlorid am stärksten und viel stärker als bei allen übrigen, ist sie bei Äthylalkohol und Formaldehyd am wenigsten. Diese Tatsachen sind am besten in erster Linie auf eine Erniedrigung der Giftadsorption unterm Einfluss der mehrwertigen Metallionen zurückzuführen. Vielleicht spielen noch andere Faktore eine Rolle und rufen das so verschiedene Mass der Abschwächung hervor. Der Gegensatz bei Hinzufügung von $AlCl_3$ zwischen Chininhydrochlorid einerseits und die übrigen Gifte andererseits, lässt sich zum Teil dadurch erklären, dass die $AlCl_3$ Lösung freie H-ionen enthält und diese die Wirkung des Chinins verzögern, die der übrigen Gifte beschleunigen, zum Teil darauf zurückführen, dass die Chlorionen die Dissoziation des Chininsalzes zurückdrangen. Letzteres erklärt ebenfalls den Gegensatz zwischen KCl und NaCl einerseits und KNO_3 und $NaNO_3$ andererseits, nur die ersteren Salze haben abschwächende Wirkung (vergl. oben).

Hinzufügung von Hydroxylionen verzögert im Allgemeinen die Giftwirkung; beim Chininsalz erfolgt die Wirkung

[1]) Die Giftwirkung der Ionen an und für sich bleibt hier ausser Betracht (s. oben).

durch die Fällung des Chinins, ist also eine ganz andere Sache. Vergleichung der Oberflächespannung der verschiedenen Giftstoffe (mittelst Czapeks Kapillarmanometer) wenn sie entweder mit einer gleichen Quantität aq. dest, oder mit einer 1 $^0/_0$ $AlCl_3$ lösung gemischt wurde, ergab, dass die Spannung nur innerhalb sehr engen Grenzen schwankte, sodass die Hemmung der Giftwirkung nichts mit Änderung der Oberflächespannung zu schaffen hat. Die kombinierte Wirkung der Giftstoffe und Salze erstreckt sich sowohl auf Zellmembran als Protoplasmakolloide, die Veränderung letzterer verursacht die Anthocyanexosmose. Innerhalb der benutzten Konzentrationen wird die Giftadsorption durch Hinzufügung der Metallsalze nur verzögert, nicht gehemmt, sodass zuletzt eine Umwandlung der lyophilen Kolloide in lyophobe stattfindet. Bei Einwirkung der organischen Giftstoffe kann man sich in Anschluss an der Meinung S. Loewes denken, dass diese Änderung insbesondere die Lipoidhydrosole trifft; im Gegensatz zum Narkosezustand jedoch Verdrängung des Bindungswassers auf dem die Hydrophilie beruhte verursacht und irreversibel ist. Die Verdrängung des Bindungswassers ruft eine Zunahme des freien Wassers mit Vergrösserung der Permeabilität hervor, sodass Exosmose eintritt.

Amersfoort, Mai 1914.